

てから-50℃で冷却し、4.50ワットのハノビア(Hanovia)中圧水銀アークランプを用いて1時間照射した。照射後、粘稠な重合体混合物を-30℃で0.5時間静置し、次いでメタノール中で沈澱させた。重合体を濾過し、メタノールで洗ひ、次いで真空中で乾燥し、 $M_n = 10,173$ g/モルおよび $M_w = 15,495$ g/モルのポリ-4-ブトキシ- α -メチルステレン0.8gを得た。

実施例3

実施例1をすべての点について繰返したが、本例では4-クロロステレンの代りに3-ブロモステレンを用いた。3-ブトキシステレンである生成物を分別蒸留により精製し、沸点50-52℃/0.05mmの純粋な単量体を次の重合に用いた。0.38gの2'-アゾビスイソブチロニトリルと15.0gの3-ブトキシステレンの混合物を真空下で重合フラスコに密封した。重合を70℃で18時間行った。重合体を実施例1に記載した通りに単離した。

0.5gのポリ-4-ブトキシステレン、0.2gのジ(4-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、0.0037gのベリレンおよび5mlのグラ임을含有するホトレジスト溶液を製造した。この溶液を直径4インチのシリコンウェーハにスピンコートし、100℃で30分間焼付けした。多重密度マスク付きのパークン・エルマー(Perkin Elmer)111投影アライナを用いてウェーハを露光した。n-ヘキサンとクロロホルムの3:1混合液を用いて、ウェーハをネガモードで現像した。走査速度320で最良の結果が得られた。1.5 μ mまでのラインを解像し、2.5 μ mのラインで解像度良好であった。

上述した実施例は、ホトレジスト組成物をマスクするのに用い得る極めて多数の炭数ならびにアルケニルアリールエーテルおよびそれから得られる重合体のごく一部に関するものであるが、本発明は、実施例に先立つ説明からわかるように、はるかに広い範囲のホトレジスト組成物ならびにこ

実施例4

0.5gのポリ-4-ブトキシステレン、0.1gのジ(4-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートおよび7mlのグラ임을よりなる溶液を、数個の直径3インチのシリコンウェーハにスピンコートした。次にウェーハを100℃で30分間焼付け、次に金属接点材およびGEH3T7中圧水銀アークランプを用いてプリントした。2秒間の照射後、100℃で5秒間の後焼付けを行った。ウェーハを1.5N NaOHに1分間浸漬することによりウェーハを現像した。鮮明な輪郭のはっきりしたポジイメージが得られた。

ポリ-4-ブトキシ- α -メチルステレンに基づくホトレジストを用いて、上記と同じ手順を繰返した。最初にシリコンウェーハを5秒間照射し、100℃で10秒間の後焼付けをし、1.5N NaOHで1分間現像することにより、ポジトーンのイメージが得られた。

実施例5

の組成物の製造に用いるアルケニルアリールエーテル材料に関することを理解すべきである。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
代理人 (7630) 生 沼 豊 二

樹脂型レジスト材料に使用される樹脂は比較的、芳香環を多く有することに起因して248.4nm付近の光透過性が不十分であったり、樹脂の耐熱性が乏しい等の問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように、 $\begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ | & & | \end{smallmatrix}$ 基を有する感光性化合物を含むレジスト材料の場合には、感光性化合物の光硬化性が悪いことと、 $\begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ | & & | \end{smallmatrix}$ 基を光反応させなければならぬことから、良好なパターン形状が得られ難く、且つ露光エネルギー量を多く必要とする。また、化学増幅型レジスト材料については樹脂の248.4nm付近の光透過性を改善するか、樹脂の耐熱性を向上させない限り使用に供し得ない。

従って、KrFエキシマレーザ光やi線光に対し露光後より一層の高い透過率を有し、耐熱性を有し、且つ高感度のレジスト材料が渴望されている現状にある。

〔発明の目的〕

本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、i線光や、遠紫外光、例えばKrFエキシマ

レーザ光等による露光後に高い透過性を有し、耐熱性を有し、且つ高感度（低露光エネルギー量）のレジスト材料を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

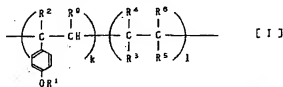
上記目的を達成するため、本発明は下記の構成より成る。

「酸雰囲気下で加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有する成分と樹脂に耐熱性を付与する成分とから構成される耐熱性樹脂と、露光により酸を発生する感光性化合物と、この両者を溶解可能な溶剤とを含んで成ることを特徴とするレジスト材料。」

本発明のレジスト材料は露光エネルギー量を出来るだけ低減させるため、化学増幅を利用したものである。即ち、本発明のレジスト材料は露光により酸発生剤から発生した酸の雰囲気下、加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有する成分と、樹脂に耐熱性を付与する成分即ち加熱に対し樹脂全体が軟化することを抑止する機能基を有する成分とから構成される耐熱性樹脂

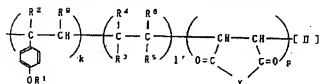
（以下、「本発明に係る樹脂」と略記する。）を用いる点に特徴を有する新規なレジスト材料である。本発明に係る酸雰囲気下、加熱によりアルカリ可溶性となる官能基を有する成分（以下、「特定の官能基を有する成分」と略記する。）としては例えば酸で脱離する保護基を有するp-ヒドロキシステレン誘導体やp-ヒドロキシ- α -メチルステレン誘導体等のモノマーが挙げられる。具体例としては例えばp-メトキシステレン、p-イソプロポキシステレン、p-tert-ブトキシステレン、p-メトキシメトキシステレン、p-イソプロポキシメトキシステレン、p-テトラヒドロピラニルオキシステレン、p-トリメチルシリルオキシステレン、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン、p-イソプロポキシカルボニルオキシステレン、或はこれ等p-ヒドロキシステレン誘導体と同様の保護基を有するp-ヒドロキシ- α -メチルステレン誘導体等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。また、樹脂に耐熱性を付与する成分としてはこの

成分の使用により樹脂全体が100℃以上の加熱、より好ましくは140℃以上の加熱でも軟化することを抑止出来るものであればいずれにても良いが、例えばp-ヒドロキシステレン、p-クロルスチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、フマロニトリル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸モノtert-ブチル、マレイン酸ジtert-ブチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、N-置換フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド等のモノマーがより一般的なものとして挙げられる。本発明に係る樹脂は例えば下記一般式〔I〕又は〔II〕であらわすことが出来る。



〔式中、R¹はメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、メトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒド

ロフランニル基、トリメチルシリル基、tert-ブトキシカルボニル基又はイソプロポキシカルボニル基を表わし、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子又はメチル基を表わし、 R^3 は水素原子、p-ヒドロキシフェニル基、p-クロロフェニル基、フェニル基、シアノ基又は-COOR⁷ (但し、 R^7 は炭素数3~10の分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子を表わす。)を表わし、 R^4 及び R^5 は夫々独立して水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表わし、 R^5 は水素原子、シアノ基又は-COOR⁸ (但し、 R^8 は炭素数3~10の分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子を表わす。)を表わし、 R^9 は水素原子又は-COOR¹⁰ (但し、 R^{10} は炭素数3~10の分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子を表わす。)を表わし、k及びlは夫々独立して自然数を表わす。]



〔式中、Xは酸素原子又は $\text{N}-(\text{CH}_2)_q-\text{R}^{11}$ (但し、

キシステレンとp-クロルスチレン共重合体、p-メトキシメトキシステレンとマレイン酸モノシクロヘキシルエステル及び無水マレイン酸との共重合体、p-テトラヒドロフランニルオキシステレンとN-メチルマレイミド共重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレンとp-ヒドロキシステレン及び無水マレイン酸との共重合体、p-テトラヒドロピラニルオキシステレンとp-ヒドロキシステレン及びフマロニトリルとの共重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレンとp-ヒドロキシステレン及びN-ブチルマレイミドとの共重合体、p-テトラヒドロピラニルオキシステレンとp-ヒドロキシステレン及びN-フェニルマレイミドとの共重合体等が挙げられるが、これ等に限定されるものではない。

本発明に係る樹脂は、上記特定の官能基を有する成分(モノマー)1種又は2種以上と樹脂に耐熱性を付与する成分(モノマー)1種又は2種以上とを共重合体製造法の常法に従って共重合させることにより容易に得ることができる。即ち、上

qは0又は自然数を表わし、 R^{11} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は置換基を有していても良いフェニル基を表わす。)を表わし、 l^1 及びpは夫々独立して0又は自然数を表わし、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 及びkは前記と同じ。]

これら一般式〔I〕又は〔II〕で表わされる化合物は、本発明に係る樹脂の代表的なものであるが、本発明に係る樹脂は勿論これらの化合物に限定されるものではない。

本発明に係る樹脂の具体例としては例えば、p-イソプロポキシステレンと α -メチルスチレン共重合体、p-テトラヒドロピラニルオキシステレンとp-ヒドロキシステレン共重合体、p-tert-ブトキシステレンとp-ヒドロキシステレン共重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレンとマレイン酸モノシクロヘキシルエステル共重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレンと α -メチルスチレン共重合体、p-tert-ブトキシステレンとフマロニトリル共重合体、p-メトキシメト

記特定の官能基を有する成分(モノマー)1種又は2種以上と樹脂に耐熱性を付与する成分(モノマー)1種又は2種以上とを例えばベンゼン、トルエン等の有機溶媒中、ラジカル重合開始剤〔例えばアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)等のアゾ系重合開始剤や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過氧化物系重合開始剤等〕の存在下、窒素気流中50~100℃で1~10時間重合反応させればよく、反応後は高分子化合物取得法の常法に従って後処理を行ないこれを風乾すればよい。

本発明に係る樹脂は、また、市販のポリ(p-ビニルフェノール)のような重合体に前記特定の官能基を化学反応により適宜導入する方法によっても容易に得ることができることは言うまでもない。本発明に係る樹脂の重量平均分子重量(\bar{M}_w)は通常1,000~40,000程度、好ましくは3,000~20,000程度である。

本発明で用いられる露光により酸を発生する感

光性化合物の具体例としては例えばp-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、トリクロロ酢酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、トリクロロ酢酸2-ニトロベンジル、トリフルオロベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル、ジフェニル-p-メチルフェニルスルホニウムパーカレート、ジフェニル-2,5-ジメトキシフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられるがこれ等に限定されるものではない。

本発明で用いられる溶剤としては、樹脂と感光性化合物の両者を溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は365nm及び248.4nm付近に吸収を有しないものがより好ましく用いられる。より具体的にはエチルセソルブアセテート、メチルセソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸メチル、ジオキサン又はエチレングリコールモノイソプロピルエーテル等が挙げられるが勿論これ等に限定され

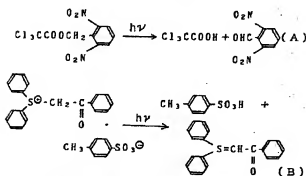
るものではない。

本発明の耐熱性樹脂は300nm以上の波長領域で光の吸収がなく、365nmのi線光には極めて高い光透過性を有している。また、酸発生剤についてもi線光でも酸が発生する事が確認されており、化学増幅作用が利用出来る。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅方法を利用して低露光量のKrFエキシマレーザ光(248.4nm)やi線光(365nm)を用いてパターン形成可能なレジスト材料である。

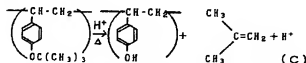
【作用】

本発明の作用について具体例で説明すると、KrFエキシマレーザ光、i線光等で露光された部位は例えば下記(A)又は(B)で示される光反応に従って酸が発生する。

以下余白



露光工程に続いて加熱処理すると下記(C)の反応式に従って樹脂の官能基が酸により化学変化を受け、アルカリ可溶性となり、現像の際、現像液に溶出してくる。



他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起らず、アルカリ可溶性基の発現はない。また、樹脂自身の耐熱性が高い為、加熱処理時、樹脂の軟化は認められない。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を

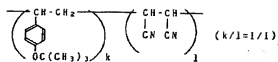
行った場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも、未露光部の樹脂が加熱処理時、軟化しないのでその結果、良好なコントラストを有したレジ型のパターンが形成される。また、前記反応式(C)で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけでよく、露光エネルギー量の低減が可能となる。

【実施例】

以下に実施例、参考例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何ら制約を受けるものではない。

参考例 1.

p-tert-ブトキシステレン88g及びフマロニトリル39gを2,2'-アソビス(2-メチルプロピオン酸メチル)の存在下、トルエン溶液中、窒素気流下、90℃で2時間重合反応させた。反応後、反応液をメタノール中に注入して晶析させ、析出物を回収、乾燥してp-tert-ブトキシステレン-フマロニトリル共重合体(η_{sp} 約10,000)

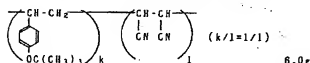


120gを得た。

実施例 1.

下記の組成から成るレジスト材料を調製した。

p-tert-ブトキシスチレン。

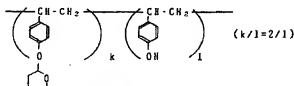
フマロニトリル共重合体 (\bar{M}_w 約10,000)

6.0g

トリクロル酢酸 2,6-ジニトロベンジル 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

第1図を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体等の基板1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、80℃、90秒間ホットプレートでソフトベーク後、1.0μmの厚度のレジスト材料膜を得た(第1図(a))。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を介して選択的に露光した(第1図(b))。そして



6.0g

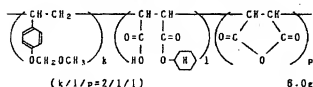
トリクロル酢酸 2,6-ジニトロベンジル 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

その結果、実施例1と同様の良好な結果が得られた。このレジスト材料を用いて得たポジ型パターンは約18mJ/cm²の露光エネルギー量でパターン形成が可能であった。

実施例 3.

p-メトキシメトキシスチレン。

マレイン酸系共重合体 (\bar{M}_w 約15,000)

6.0g

ジフェニル・2,5-ジメトキシフェナシル

スルホニウム p-トルエンスルホネート 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

130℃、90秒間ホットプレートでベーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト材料2の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た(第1図(c))。このレジスト材料膜(1μm)の露光前後の紫外分光曲線を第2図に示す。露光前後の透過率はほとんど変化せず、露光後も約85%と高い透過性を示している。また、この時のポジ型パターンのアスペクト比は約87度の好形状の0.3μmラインアンドスペースパターンであった。更にこのレジスト材料膜(1μm)のγ特性を第3図に示す。この材料は最小露光量10mJ/cm²という高感度であった。

実施例 2.

下記の組成から成るレジスト材料を調製し、実施例1と同様の実験を行った。

p-テトラヒドロピランカルオキシスチレン

p-ヒドロキシスチレン共重合体 (\bar{M}_w 約12,000)

以下余白

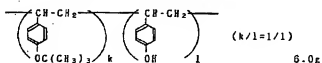


上記の組成で調製されたレジスト材料を用いて実施例1と同様の実験を行った。

その結果、実施例1と同様の良好な結果が得られた。このレジスト材料を用いて得たポジ型パターンは約20mJ/cm²の露光エネルギー量でパターン形成が可能であった。

実施例 4.

p-tert-ブトキシスチレン。

p-ヒドロキシスチレン共重合体 (\bar{M}_w 約8,000)

6.0g

p-トルエンスルホン酸

2,6-ジニトロベンジル 0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 13.7g

上記の組成で調製されたレジスト材料を用いて実施例1と同様の実験を行った。

その結果、実施例1と同様の良好な結果が得られた。このレジスト材料を用いて得たポジ型パターンは約24mJ/cm²の露光エネルギー量でパターン

形成が可能であった。

実施例 5.

実施例4に示す組成で調製されたレジスト材料を用い、光源を248.4nmのKrFエキシマレーザ光の代わりに385nmのi線光を使用し、実施例1と同様の実験を行った。

その結果、実施例1と同様の良好な結果が得られた。このレジスト材料を用いて得たボジ型パターンは約25mJ/cm²の露光エネルギー量でパターン形成が可能であった。

【発明の効果】

本発明に係るレジスト材料を400nm以下の光源例えば365nmのi線光、300nm以下の遠紫外光(Dep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4nm)等の露光用レジスト材料として用いた場合には、サブミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

尚、本レジスト材料はi線光や遠紫外光、KrF

エキシマレーザ光で特に効果を発揮するが、電子線やX線でも充分使用が可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は実施例1で得られた結果を示し、第1図は本発明のレジスト材料を用いたパターン形成方法の工程断面図、第2図は本発明のレジスト材料の露光線分光曲線図(但し、実線は露光前、破線は露光後)、第3図は本発明のレジスト材料の γ 特性図を夫々示す。また第4図は従来のレジスト材料を用いたパターン形成方法の工程断面図、第5図は従来のレジスト材料の露光線分光曲線図(但し、実線は露光前、破線は露光後)、第6図は従来のレジスト材料の γ 特性図である。

- 1・・・基板、2・・・本発明のレジスト材料膜、
- 3・・・KrFエキシマレーザ光、4・・・マスク、
- 5・・・従来のレジスト材料膜、2a・・・開閉パターン。

特許出願人 和光純薬工業株式会社

第 1 図

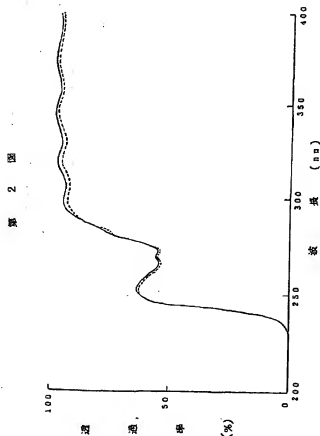
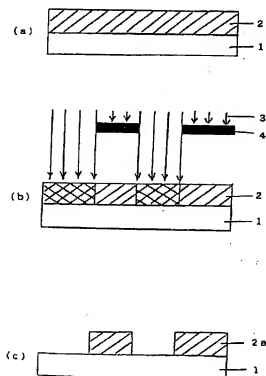


図 3

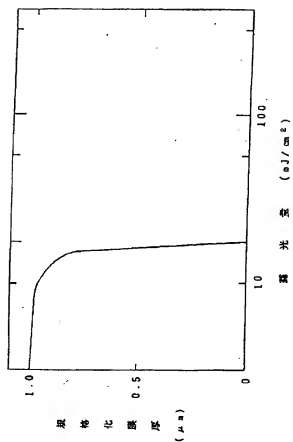


図 5

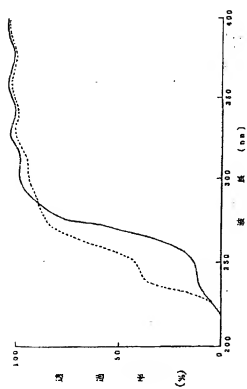


図 4

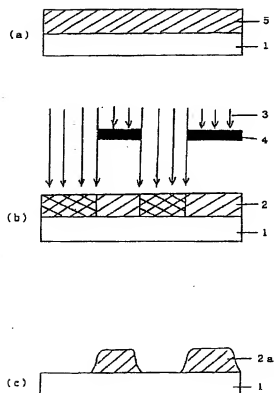
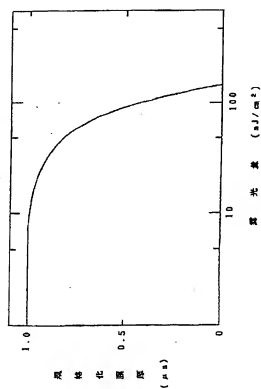


図 6



⑫ 公開特許公報(A) 平3-223860

⑬ Int. Cl.³G 03 F 7/039
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H.

⑭ 公開 平成3年(1991)10月2日

2104-5F H 01 L 21/30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 新規レジスト材料

⑯ 特 題 平2-19611

⑰ 出 願 平2(1990)1月30日

- ⑱ 発 明 者 浦 野 文 良 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究本部内
- ⑲ 発 明 者 中 畑 正 明 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究本部内
- ⑳ 発 明 者 藤 江 啓 利 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究本部内
- ㉑ 発 明 者 大 野 桂 二 埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究本部内
- ㉒ 出 願 人 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

明 細 書

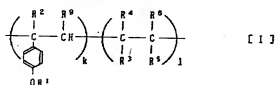
1. 発明の名称

新規レジスト材料

2. 特許請求の範囲

(1) 酸雰囲気下で加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有する成分と樹脂に耐熱性を付与する成分とから構成される耐熱性樹脂と、露光により酸を発生する感光性化合物と、この両者を溶解可能な溶剤とを含んで成ることを特徴とするレジスト材料。

(2) 酸雰囲気下で加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有する成分と樹脂に耐熱性を付与する成分とから構成される耐熱性樹脂が下記一般式[1]



[式中、R¹はメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、メトキシメチル基、イソプロポキシ

メチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリメチルシリル基、tert-ブトキシカルボニル基又はイソプロポキシカルボニル基を表わし、R²は水素原子、ハロゲン原子又はメチル基を表わし、R³は水素原子、p-ヒドロキシフェニル基、p-クロロフェニル基、フェニル基、シアノ基又は-COOR⁷(但し、R⁷は炭素数3~10の分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子を表わす。)を表わし、R⁴及びR⁵は夫々独立して水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表わし、R⁶は水素原子、シアノ基又は-COOR⁸(但し、R⁸は炭素数3~10の分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子を表わす。)を表わし、R⁹は水素原子又は-COOR¹⁰(但し、R¹⁰は炭素数3~10の分岐状又は環状のアルキル基、又は水素原子を表わす。)を表わし、k及びlは夫々独立して自然数を表わす。]で示される樹脂である請求項(1)に記載のレジスト材料。

(3) 酸雰囲気下で加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有する成分と樹脂